

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—18521

⑤Int. Cl.²
C 07 C 79/12
C 07 C 76/02

識別記号

⑥日本分類
16 C 32

庁内整理番号
7430—43

⑬公開 昭和53年(1978)2月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 3, 5-ジクロロニトロベンゼンの製造方法

与野市上落合1090

⑯特 願 昭51—92374

⑰出 願 昭51(1976)8月4日

⑱発 明 者 石倉司

⑲出 願 人 日本化薬株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目2
番1号

⑳代 理 人 弁理士 竹田和彦

明 細 書

1. 発明の名称

3, 5-ジクロロニトロベンゼンの製造方法

2. 特許請求の範囲

2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリン又は2-ニトロ-4, 6-ジクロロアニリン又はそれらの混合物をアルコール、酸及び水の存在下30℃以下の低温でジアゾ化還元分解することを特徴とする3, 5-ジクロロニトロベンゼンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、3, 5-ジクロロニトロベンゼンの製造方法に関するものである。

さらに詳しくは、本発明は、2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリン又は2-ニトロ-4, 6-ジクロロアニリン又はそれらの混合物をアルコール、酸及び水の存在下30℃以下の低温でジアゾ化還元分解することを特徴とする3, 5-ジクロロニトロベンゼンの製造方法に関するものである。

3, 5-ジクロロニトロベンゼンの合成方法は、

古くから種々検討され、改良が加えられて来たが、いずれも収率が低い。たとえば Holleman ら (Recueil- 23, 366)、Willstätter ら (Chem. Ber., 51, 784)、Kremer ら (J. Am. Chem. Soc., 61 (1939) 2658)、及び Carlin ら (J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 793) は、2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリンをアルコール中、硫酸を加え亜硝酸塩を加温下あるいは沸騰状態で作用せしめ収率74—84%で3, 5-ジクロロニトロベンゼンを得たと報告している。しかしながら、かかる従来法では副生成物としてフェノール類、エーテル類、ビフェニル類及び多量のタール状物質を副生し、収率の低下、純度の低下、廃棄物処理費用の増大、またさらに大過剰の亜硝酸塩を高温で作用させるため、窒素酸化物を多量に発生すること、等から一般に工業的実施が困難であつた。

又特開昭48-72139号公報には2-ニトロ-4, 6-ジクロロアニリン又は2-ニトロ-4, 6-ジクロロアニリンと2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリンの混合物をジアゾ化し、次いで還元分解

する方法が記載されている。しかしこの方法はジアゾン化と還元分解を別の操作で行う方法であり、又還元分解温度が65-95℃で行っており、本発明の方法とは反応条件が異なっている。そしてこの方法によると収率が87%程度であつて本発明の収率と比べるとはるかに低い。

本発明者らは、鋭意検討の結果、2,6-ジクロール-4-ニトロアニリン又は2-ニトロ-4,6-ジクロールアニリン、又はそれらの混合物をアルコール、酸及び水の存在下、30℃以下の低温で、ジアゾン化還元分解することによつて、驚くべきことに、定量的収率で高純度の3,5-ジクロールニトロベンゼンを製造し得ることを見出した。

尚本発明者らの詳細な検討結果では、従来の条件下では30℃以下では反応が進まず3,5-ジクロールニトロベンゼンが得られないこと、また従来の条件下及び本発明に類似した条件下においても反応温度を30℃以上とした場合には、フェノール類、エーテル類、ビフェニル類及び多量のタール状物質を副生し、3,5-ジクロールニトロベンゼ

- 3 -

またジアゾン化には亜硝酸、亜硝酸塩または亜硝酸を生成する物質が使用されその使用量はジクロールニトロアニリンに対し1-2モル倍、好ましくは1.0-1.5モル倍であり、ジアゾン化還元分解温度は-10-30℃好ましくは10-25℃である。

またこの反応に使用するアルコールとしては例えばメタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類、ペンタノール類、ヘキサノール類、セロソルブ類、ベンジルアルコール類等の一価アルコールとその誘導体、及びグリコール類、グリセリン類、ブドウ糖等の多価アルコールとその誘導体及びそれらの混合物である。また、使用する酸は例えば硫酸、塩酸、リン酸等の酸類またはそれらの混合物である。また使用される亜硝酸塩としては亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウムなどであり亜硝酸を生成させる物質としてはニトロシル硫酸が挙げられる。

なお3,5-ジクロールニトロベンゼンは還元して3,5-ジクロールアニリンとし、農薬、染料等の中

- 5 -

の生成率は、高いものでも70-85%程度であり、本発明方法のように、定量的収率で高純度の3,5-ジクロールニトロベンゼンを得られるということは、従来、全く想像も出来なかつたことである。

本発明に従えば、定量的収率で3,5-ジクロールニトロベンゼンを得、また高純度の3,5-ジクロールニトロベンゼンを得るため、副生成物の処理費用は全く必要としない。また、亜硝酸の使用量は従来法に比べ格段に少なく、しかも低温で反応させるため窒素酸化物の発生はほとんどない。故に、本発明に従えば、工業的に非常に有利に3,5-ジクロールニトロベンゼンを製造し得る。

2,6-ジクロール-4-ニトロアニリン又は2-ニトロ-4,6-ジクロールアニリン又は、それらの混合物のジアゾン化還元分解に使用する反応液中のアルコール濃度は、30-80%、好ましくは35-50%であり、また酸濃度は10-60%、好ましくは25-50%であり、また水濃度は5-40%好ましくは10-35%である。

- 4 -

間物として用いられている。

以下実施例をあげて説明するが本発明方法はこれらに限定されるものではない。

実施例1

2,6-ジクロール-4-ニトロアニリン41.4部とイソプロピルアルコール80部、水40部、硫酸60部を混ぜ、20-25℃で攪拌しながら亜硝酸ソーダ17部を1時間で加え、添加後20-25℃に3時間攪拌し、150部の水で希釈後析出した結晶をろ過水洗し、3,5-ジクロールニトロベンゼンの淡黄色板状結晶37.6部を得た。このものは融点65℃であつた。また母液より3,5-ジクロールニトロベンゼン0.7部を回収し、合計得量38.3部(理論収率99.7%)を得た。

実施例2

2-ニトロ-4,6-ジクロールアニリン41.4部とイソプロピルアルコール130部、水70部、硫酸100部を混ぜ10-15℃で攪拌しながら40%亜硝酸ソーダ水溶液45部を1時間で滴下し、滴下後10-15℃に8時間攪拌し、以下実

- 6 -

施例 1 と同様にして、3,5-ジクロルニトロベンゼン 3.8² 部 (理論収率 92.5%) を得た。

実施例 3

2,6-ジクロル-4-ニトロアニリン 2.0 部と 2-ニトロ-4,6-ジクロルアニリン 2.1⁴ 部からなる混合物、エチルアルコール 8.0 部、水 4.0 部、硫酸 6.0 部を混ぜ、以下実施例 1 と同様にして、3,5-ジクロルニトロベンゼン 3.8³ 部 (理論収率 92.7%) を得た。

特許出願人 日本化薬株式会社

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 53-18521

Japanese Laid-Open Publication No. 53-18521

Laid-Open Publication Date: February 20, 1978

Application No. 51-92374

Filing Date: August 4, 1976

Inventor: T. Ishikura

Applicant: Nippon kayaku Co., Ltd.

SPECIFICATION**1. Title of the Invention**

A METHOD FOR PRODUCING 3,5-DICHLORONITROBENZENE

2. Claim

A method for producing 3,5-dichloronitrobenzene by diazotization reductive decomposition of 2,6-dichloro-4-nitroaniline or 2-nitro-4,6-dichloro-aniline, or the mixture thereof in the presence of alcohol, acid, and water at a low temperature of 30°C or below.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a method for producing 3,5-dichloronitrobenzene.

More specifically, the present invention relates to a method for producing 3,5-dichloronitrobenzene by diazotization reductive decomposition of 2,6-dichloro-4-nitroaniline or 2-nitro-4,6-dichloroaniline, or the mixture thereof in the presence of alcohol, acid, and water at a low temperature of 30°C or below.

Traditionally, various methods for synthesizing 3,5-dichloronitrobenzene have been studied and modified. However, the yields of such methods are all low. For example,

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 53-18521

Holleman et al. (Recueil., 23, 366), Willstatter et al. (Chem. Ber., 51, 784), Kremer et al. (J. Am. Chem. Soc., 61 (1939) 2658) and Carlin et al. (J. Am. Chem. Soc., 72 (1950) 793) report that 3,5-dichloronitrobenzene were obtained in a yield of 74-84 % by reacting 2,6-dichloro-4-nitroaniline with nitrite to which sulfuric acid is added in alcohol under a heating or boiling state. However, such conventional methods produce by-products such as phenols, ethers, biphenyls, and a large amount of tar substances, which will result in decreases in yield, decreases in purity, and increases in cost for waste treatment. Furthermore, since an excess of nitrite is reacted at a high temperature, a large amount of nitrogen oxide is generated. Thus, in general, the conventional methods were difficult to be carried out on an industrial basis.

Japanese Laid-Open Publication No. 48-72139 describes a method of diazotizing a mixture of 2-nitro-4,6-dichloroaniline or 2-nitro-4,6-dichloroaniline and 2,6-dichloro-4-nitroaniline and then performing reductive decomposition. In this method, diazotization and reductive decomposition are performed by separate operations. Further, reductive decomposition is performed at a temperature of 65-95°C. Such reaction conditions are different from those of the method of the present invention. Further, a yield of such a method is about 87%, which is much lower than that of the method of the present invention.

As a result of a diligent study, the preset inventors found that 3,5-dichloronitrobenzene of high purity can be produced in a quantitative yield, surprisingly, by diazotization reductive decomposition of 2,6-dichloro-4-nitroaniline or 2-nitro-4,6-dichloroaniline, or the mixture

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 53-18521

thereof in the presence of alcohol, acid, and water at a low temperature of 30°C or below.

As shown by a result of a detailed study of the present inventors, under the conventional conditions, at a temperature of 30°C or below, a reaction does not proceed and 3,5-dichloronitrobenzene cannot be obtained. Further, under the conventional conditions, or even under conditions similar to those of the present invention, if the reaction temperature is 30°C or above, phenols, ethers, biphenyls, and a large amount of tar substances are produced and the production rate of the 3,5-dichloronitrobenzene is about 70-85% at most. Conventionally, it cannot be expected that 3,5-dichloronitrobenzene of high purity can be obtained in quantitative yield as achieved in the present invention.

According to the present invention, 3,5-dichloronitrobenzene can be obtained in quantitative yield and a cost for treating by-products is not required at all for obtaining 3,5-dichloronitrobenzene of high purity. Further, the amount of nitrous acid used is significantly smaller than that of the conventional method. Also, since reaction is performed at a low temperature, substantially no nitrous oxide is generated. Therefore, according to the present invention, 3,5-dichloronitrobenzene can be produced in an industrially highly advantageous manner.

In a reaction solution used for diazotization reduction decomposition of 2,6-dichloro-4-nitroaniline or 2-nitro-4,6-dichloroaniline, or the mixture thereof, a concentration of alcohol is 30-80%, preferably, 35-50%, acid concentration is 10-60%, preferably, 25-50%, and water concentration is 5-40%, preferably, 10-35%.

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 53-18521

For diazotization, nitrous acid, nitrite, or a substance which produces nitrous acid is used. An amount used is 1-2 mol times, preferably, 1.0-1.5 mol times dichloronitroaniline. A temperature of diazotization reductive decomposition is $-10-30^{\circ}\text{C}$ (or minus $10-30^{\circ}\text{C}$), preferably, $10-25^{\circ}\text{C}$.

The alcohol used for this reaction is, for example: monohydric alcohols such as methanol, ethanol, propanols, butanols, pentanols, hexanols, cellosolves and benzyl alcohols, and derivatives thereof; polyhydric alcohols such as glycols, glycerins and glucoses, and derivatives thereof; and a mixture thereof. The acid used is, for example, acids such as sulfuric acid, hydrochloric acid and phosphoric acid, and a mixture thereof. The nitrite used is sodium nitrite, potassium nitrite or the like. The substance which produces nitrous acid is, for example, nitrosyl sulfuric acid.

3,5-dichloronitrobenzene is reduced to become 3,5-dichloroaniline and used as an intermediate in the production of pesticides, dyes or the like.

Hereinafter, the present invention will be described with reference to examples, but the method of the present invention is not limited to these examples.

Example 1

41.4 parts of 2,6-dichloro-4-nitroaniline, 80 parts of isopropyl alcohol, 40 parts of water, and 60 parts of sulfuric acid were mixed. While the mixture was being stirred at a temperature of $20-25^{\circ}\text{C}$, 17 parts of nitrous acid soda was added thereto in 1 hour. Then, the resultant solution was stirred for 3 hours at a temperature of $20-25^{\circ}\text{C}$. The resultant solution was diluted with 150 parts of water. Precipitated crystal was filtered and washed with water, and

SHUSAKU YAMAMOTO

Your Ref.: CD01351

Japanese Laid-Open Publication No. 53-18521

37.6 parts of light-yellow sheet-like crystal of 3,5-dichloronitrobenzene was obtained. The melting point of this 3,5-dichloronitrobenzene was 65°C. 0.7 parts of 3,5-dichloronitrobenzene was collected from the filtrate. The total amount obtained was 38.3 parts (theoretical yield: 99.7%).

Example 2

41.4 parts of 2-nitro-4,6-dichloroaniline, 130 parts of isopropyl alcohol, 70 parts of water, and 100 parts of sulfuric acid were mixed. While the mixture was being stirred at a temperature of 10-15°C, 45 parts of 40% nitrous acid soda aqueous solution was added thereto in 1 hour. Then, the resultant solution was stirred for 3 hours at a temperature of 10-15°C. The following steps were performed similarly to those of Example 1. 38.2 parts of 3,5-dichloronitrobenzene was obtained (theoretical yield: 99.5%).

Example 3

A mixture consisting of 20 parts of 2,6-dichloro-4-nitroaniline and 21.4 parts of 2-nitro-4,6-dichloroaniline, 80 parts of ethyl alcohol, 40 parts of water, and 60 parts of sulfuric acid were mixed. The following steps were performed similarly to those of Example 1. 38.3 parts of 3,5-dichloronitrobenzene was obtained (theoretical yield: 99.7%).